

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351587

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/08
H01G 9/155
H01G 9/10
H01G 9/038

(21)Application number : 2000-167961

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

NITTO SHINKO KK

(22)Date of filing : 05.06.2000

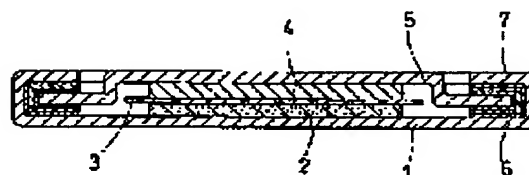
(72)Inventor : UYAMA TAKAO
OKAHISA MITSUGI
IKEHATA TOSHIHIKO
YAMANAKA SUSUMU
OKAMOTO SHUNEI
SATOU SHIGEKI
TANAKA YOSHINORI
TSUBOTA FUKUJI

(54) ELECTROCHEMICAL ELEMENT SEALANT AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent sealing characteristic over a wide temperature range to an electrochemical element using an electrochemical reaction such as a battery, a capacitor, and aluminum electrolysis capacitor.

SOLUTION: In this electrochemical element provided with an element unit in which a positive electrode and a negative electrode are arranged face to face via a separator, an electrolyte liquid brought into contact with the element unit, a metallic case housing the element unit and the electrolyte liquid, and a sealing body sealing the opening of the metallic case, a sealant and, if necessary, a gasket are arranged between the metallic case and the sealing body. As the sealant, a sealant consisting of a rubber constituent and a viscosity imparting resin is used. In this sealant, the rubber constituent consists of butyl rubber, polyisobutylene rubber, or a mixture of them, while the viscosity imparting resin consists of at least one kind of resin selected from a group of resins including terpene resins, aliphatic petroleum resins, and alicyclic petroleum resins.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-351587
(P2001-351587A)

(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 2/08		H 0 1 M 2/08	X 5 H 0 1 1
			S
			T
			W
H 0 1 G 9/155		H 0 1 G 9/10	E
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-167961 (P2000-167961)

(22) 出願日 平成12年 6 月 5 日 (2000. 6. 5)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000190611

日東シンコー株式会社

福井県坂井郡丸岡町舟寄110号 1 番地 1

(72) 発明者 宇山 孝男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

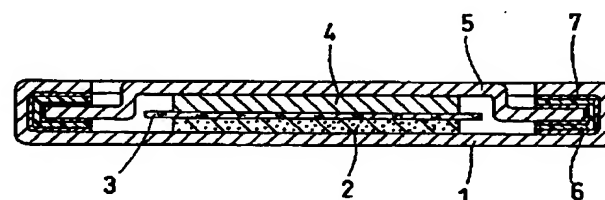
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用封止剤およびそれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 電池、コンデンサ、アルミニウム電解コンデンサなどの電気化学反応を利用した電気化学素子に対し、広い温度範囲における優れたシール性を付与する。

【解決手段】 正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、ならびに前記金属ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記金属ケースと前記封口体との間に封止剤および必要に応じてガスケットを配した電気化学素子において、前記封止剤として、ゴム成分および粘着付与樹脂からなる封止剤を用いる。前記封止剤は、前記ゴム成分がブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分および粘着付与樹脂からなる電気化学素子用封止剤であって、前記ゴム成分が、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子用封止剤。

【請求項2】 正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、ならびに前記金属ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記金属ケースと前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記封止剤は、ゴム成分および粘着付与樹脂からなり、前記ゴム成分がブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子。

【請求項3】 正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、前記金属ケースの開口部を封口する封口体、ならびに前記金属ケースと前記封口体との間に介在するガasketを備え、前記ガasketと少なくとも前記金属ケースまたは前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記封止剤は、ゴム成分および粘着付与樹脂からなり、前記ゴム成分が、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子。

【請求項4】 前記封止剤における粘着付与樹脂の配合量が、ゴム成分100重量部に対し、3～150重量部である請求項2または3記載の電気化学素子。

【請求項5】 前記封止剤が、チアゾール系、チウラム系、キノン系またはジチオカルバミン酸塩系の架橋剤を含有する請求項2または3記載の電気化学素子。

【請求項6】 前記電解液が、エーテル類、エステル類、アルコール類およびケトン類よりなる群から選択された少なくとも1種からなる請求項2または3記載の電気化学素子。

【請求項7】 正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、一方の電極端子を兼ね、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、他方の電極端子を兼ね、前記金属ケースの開口部を封口する封口体、ならびに前記金属ケースと前記封口体との間に介在するガasketを備え、前記ガasketと少なくとも前記金属

ケースまたは前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記ガasketは、ポリフェニレンサルフィド樹脂からなり、前記封止剤は、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物ならびにテルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂から選択された少なくとも1種の粘着付与樹脂からなることを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、電気二重層コンデンサ、アルミニウム電解コンデンサなどの電気化学反応を利用した電気化学素子用封止剤およびそれを用いた電気化学素子に関し、詳しくは封口部に広い温度範囲で優れたシール性を有する封止剤を配した電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電気化学素子の多くは、一對の電極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、電解液およびこれらを収容する容器から構成されている。その容器は、一般に、開口部を有する金属ケースおよびその開口部を封口する封口体から構成されている。また、金属ケースと封口体との間には、両者の電氣的絶縁を確保するために、ガasketを介在させることもある。そして、金属ケースと封口体との間、あるいはガasketと金属ケースまたは封口体との間には、封止剤が配されている。なお、金属ケースの形状には、有底筒状、角形、ボタン型などがある。

【0003】封止剤には、電解液の外部への漏液や蒸発を防止すると同時に、外部からの水分の侵入を防止する機能が要求される。特に、電解液として非水電解液を用いた電気化学素子では、水分が非水電解液および電極に悪影響を与えることから、素子内部への水分の侵入を防ぐことを主眼として封止剤が使用されている。

【0004】このような封止剤として、従来から様々なものが提案されている。中でも、アスファルト、コールタール等のピッチが最も広く用いられている。例えば、ピッチを単独で用いた例として、特開昭50-10365号公報の封止剤が挙げられる。前記公報では、電気化学素子の特性、使用環境に応じた適切な物性を有する封止剤を用いることにより、高温保存時における電気化学素子の漏液を防止している。

【0005】しかし、ピッチ単独からなる封止剤は、高温・低温下での漏液の防止が不十分である。そこで、ピッチに鉱物油を混合したもの（特公昭61-36344号公報）、ピッチにシリコンゴムを混合したもの（特開昭63-80471号公報）が、高温・低温下での漏液を起しにくい封止剤として提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電気化学素子の使用環境は近年厳しさを増しつつある。例えば

60℃程度の高温とマイナス10℃程度の低温とに周期的に電気化学素子を暴露するヒートサイクル試験が行われているが、ピッチを用いた封止剤では十分に漏液を防止することが困難である。ピッチは低温で脆下し、高温で軟化するため、封口部のシール性が低下するからである。

【0007】ピッチにシリコンゴムを添加すると、低温下での封止剤のシール性は改善される。しかし、ピッチとシリコンゴムとの相溶性が低いため、ヒートサイクルの繰り返しによって封止剤の物性が経時変化したり、ピッチとシリコンゴムとが分離したりして、封止剤のシール性が低下するという問題がある。

【0008】ところで、電気化学素子が用いられる電子機器の分野では、機器の高機能化が進むと同時に、小型化が求められている。したがって、限られた機器の内容積を有効に活用するために、電気化学素子も電氣的な容量を損なうことなく小型化することが必要となる。

【0009】しかし、素子の小型化によって、封口部の強度が低下し、従来の封止剤を使用しても十分なシール性を得ることが困難になってきている。例えば、ピッチ単独からなる封止剤は、ガasketとの接着性が低いため、小型化に伴う接着面積の減少により、シール性が低下してしまう。

【0010】一方、素子の高容量化を図るために種々の電解液が試されているが、電解液の種類によっては封止剤を溶解してしまうという問題もある。本発明は、これらの問題を解決し、電気化学素子の封口部のシール性を向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記問題点について入念な検討を行い、電気化学素子の封止剤に要求される機能として以下の項目を抽出した。

【0012】第一に、電解液に溶解しにくいことが求められる。電解液は、電気化学素子の特性に大きな影響をあたえるものであり、近年の高容量化等の要求に対して、極性の高い電解液が使用されている。このような電解液は、封止剤に用いられる材料を溶解しやすい。特に、高温下においては、封止剤が電解液によって溶解し易く、封口部のシール性は急激に低下する。

【0013】第二に、水分の透過性が小さいことが求められる。ここで、ヒートサイクルに強い封止剤として、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴムなどのゴムラテックスを用いたものが提案されている。しかし、これらは比較的極性が高いことから、水分と親和し、透過させやすい。したがって、高湿度下では、水分が封止剤を通過して素子内部に侵入してしまう。また、極性が高いゴムラテックスは、極性の高い電解液に溶解しやすいという問題もある。

【0014】第三に、金属ケース、封口体およびガasketに対し、高い密着性を有する必要がある。これらと

封止剤との間に隙間があると、それを通じて電解液が漏液したり、素子内部へ水分が侵入するからである。

【0015】第四に、温度変化に対する安定性が求められる。電気化学素子が適用される機器、特に携帯機器の使用温度域は広範にわたっている。したがって、封止剤も、高温・低温下において、良好なシール性を維持する必要がある。

【0016】第五に、封止剤は、均一な厚さに容易に形成され得ることが求められる。封止剤を素子の封口部に均一な厚さに配することが困難な場合、その厚さによってシール性が異なることから、封口部全体でシール性が不均一となるからである。

【0017】上記を鑑み、本発明は、ゴム成分および粘着付与樹脂からなる電気化学素子用封止剤であって、前記ゴム成分が、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子用封止剤に関する。

【0018】また、本発明は、正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、ならびに前記金属ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記金属ケースと前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記封止剤は、ゴム成分および粘着付与樹脂からなり、前記ゴム成分がブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子に関する。

【0019】また、本発明は、正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、前記金属ケースの開口部を封口する封口体、ならびに前記金属ケースと前記封口体との間に介在するガasketを備え、前記ガasketと少なくとも前記金属ケースまたは前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記封止剤は、ゴム成分および粘着付与樹脂からなり、前記ゴム成分が、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなり、前記粘着付与樹脂が、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種からなることを特徴とする電気化学素子に関する。前記ガasketと前記金属ケースとの間、および前記ガasketと前記封口体との間の両方に封止剤を配してもよい。

【0020】前記封止剤は、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物からなるゴム成分を用いるため、電解液に膨潤しにくく、溶解しにくいものであ

る。また、金属ケース、封口体およびガスケットとの密着性に優れ、気体や水分の透過性が低く、均一な厚さに容易に形成され得るものである。

【0021】また、ピッチに比べてゴム成分は高分子量であるので、本発明で用いる封止剤は、高温下において流動することがなく、低温下において脆化することもない。したがって、広い温度範囲で各部品と良好に密着し、電気化学素子のシール性を良好に保つことができる。

【0022】そして、前記ゴム成分にテルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、および脂環族系石油樹脂よりなる群から選択された少なくとも1種の粘着付与樹脂を添加すると、金属ケース、封口体およびガスケットとの密着性は一層向上し、温度変化に対する安定性も向上する。

【0023】また、従来の封止剤は、ポリプロピレンやポリフェニレンサルフィドに密着させることは困難であったが、粘着付与樹脂としてテルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、および脂環族系石油樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いた封止剤は、これらに対しても良好な密着性を有する。したがって、本発明に係る封止剤は、ポリプロピレンやポリフェニレンサルフィドを封口体やガスケットに用いた電気化学素子にも用いることができる。

【0024】かかる点を鑑み、本発明は、さらに、正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、前記素子ユニットと接触する電解液、一方の電極端子を兼ね、前記素子ユニットおよび前記電解液を収容する金属ケース、他方の電極端子を兼ね、前記金属ケースの開口部を封口する封口体、ならびに前記金属ケースと前記封口体との間に介在するガスケットを備え、前記ガスケットと少なくとも前記金属ケースまたは前記封口体との間に封止剤を配した電気化学素子であって、前記ガスケットは、ポリフェニレンサルフィド樹脂からなり、前記封止剤は、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物ならびにテルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂および脂環族系石油樹脂から選択された少なくとも1種の粘着付与樹脂からなることを特徴とする電気化学素子に関する。

【0025】前記封止剤における粘着付与樹脂の配合量は、ゴム成分100重量部に対し、3～150重量部であることが好ましい。前記封止剤は、チアゾール系、チウラム系、キノン系またはジチオカルバミン酸塩系の架橋剤を含有することもできる。これによりブチルゴムやポリイソブチレンゴムを化学的手法で架橋することで、高温での封止剤の安定性を一層向上させることができる。

【0026】また、前記電解液は、エーテル類、エステル類、アルコール類およびケトン類よりなる群から選択された少なくとも1種からなることが好ましい。前記エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエト

キシエタン、テトラヒドロフランが挙げられ、エステル類としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンが挙げられる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の電気化学素子は、封止剤が、特定のゴム成分および特定の粘着付与樹脂からなる点に最大の特徴を有する。すなわち、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムまたはこれらの混合物と、所定の粘着付与樹脂とを配合することで、ゴム単独では得られない粘着力が封止剤に付与され、ゴム成分の柔軟性が向上し、弾性率が低下する。したがって、金属ケース、封口体またはガスケットの表面に微少な凹凸があっても、これらの表面に前記封止剤を塗布して素子を封口すれば、封止剤が封口時の圧力によって容易に変形し、その凹凸を埋めるため、封口部のシール性が向上する。

【0028】図2に、電気化学素子の一つである円筒形非水電解液電池の封口部に、封止剤を配した状態を断面図で示す。図2中、金属ケース11の中には、正極12および負極14がセパレータ13を介して対向配置された素子ユニット、および非水電解液が収容されている。ただし、図2では非水電解液は省略してある。素子ユニットは、正極12、負極14およびセパレータ13を積層したものを巻回したものである。

【0029】素子ユニットの上下には、電極の短絡を確実に防止するための上部絶縁リング18および下部絶縁リング19が配されている。そして、正極12と接続された正極リード12aは、正極端子15を設けた封口体16と電気的に接続されている。また、負極14と接続された負極リード14aは、負極端子を兼ねる金属ケース11と電気的に接続されている。そして、金属ケース11の開口部と封口体16の周縁部との間には、封止剤17が配されている。

【0030】また、図3に、電気化学素子の一つである電気二重層コンデンサの封口部に、封止剤を配した状態を部分断面図で示す。図3中、金属ケース21の中には、正極および負極がセパレータを介して対向配置された素子ユニット、および非水電解液が収容されている。ただし、図3では非水電解液は省略してある。素子ユニット20は、図3中では断面で示されていないが、正極、負極およびセパレータを積層したものを巻回したものである。前記正極および前記負極には、それぞれ正極リード22aおよび負極リード24aが接続されている。

【0031】金属ケース21の開口部は、ケース内部の非水電解液が蒸発したりしないように封口体26で封口されている。また、金属ケース21の開口端部は、その外周を絞り加工して、封口体26の上面周縁部にかしめてある。封口体26は、2つの貫通孔23aおよび23bを有しており、これらの貫通孔を通して正極リード2

2aおよび負極リード24aが外部に引き出されている。そして、金属ケース21の開口部と封口体26の側部および上面周縁部との間には、封止剤27が配されている。また、正極リード22aおよび負極リード24aと貫通孔23aおよび23bの内面との間にも、封止剤を設けてもよい。

【0032】封止剤は、5～100 μ mの厚さで金属ケース、封口体またはガスケット表面の素子の封口部に対応する場所に塗布しておき、それから素子を組み立てれば、本発明の素子を得ることができる。

【0033】また、封止剤には粘着力が付与されているため、温度変化に伴って金属ケース、封口体またはガスケットが膨張・収縮しても、その変化に追従して変形できる。したがって、温度変化によって素子のシール性が低下することがなく、漏液を確実に防止することができる。

【0034】ブチルゴムは、イソブチレンとイソプレンとの共重合ゴム（一般にIIRと表現される）の総称である。その特性は、不飽和度が0.6～3.0モル%であり、ムーニー粘度が40～90ものが好ましい。ここで、前記ムーニー粘度は、未加硫ゴムの試験方法（JIS K6300）に準じて、100℃で測定した値である。

【0035】ポリイソブチレンゴムは、イソブチレンを重合した飽和度の高いゴムである。ポリイソブチレンゴムとしては、分子量（粘度平均分子量）が10万以下の半固体状物と、約80～200万のゴム状固体物とが知られている。

【0036】ポリイソブチレンゴムをブチルゴムと混合して使用する場合、ゴム状固体物のポリイソブチレンゴムは、任意の比率で混合して使用できる。また、半固体状物のポリイソブチレンゴムの場合は、ブチルゴム／ポリイソブチレンゴムの混合比は、20/80～100/0（重量比）、すなわちブチルゴムが20重量%以上であることが好ましい。

【0037】一方、本発明に係る封止剤に用いる粘着付与樹脂としては、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂が好ましい。これらの樹脂は、ブチルゴムやポリイソブチレンゴムとの相溶性が良好であり、電解液に対して膨潤にくく、溶解にくくものが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】前記テルペン系樹脂としては、安原油脂社製のYSレジンP、Aシリーズ、ハーキュレス社製のピコライトA、Cシリーズなどが挙げられる。前記脂肪族系石油樹脂としては、日本ゼオン社製のクイントンA、Bシリーズ、エクソン化学社製のエスコレッツ1000シリーズなどが挙げられる。前記脂環族系石油樹脂としては、荒川化学社製のアルコンP、Mシリーズなどが挙げられる。

【0039】他の粘着付与樹脂として、ロジン系、クマロン系、スチレン系、アルキルフェノール系等の粘着付与樹脂が知られているが、これらの樹脂は前記ゴム成分との相溶性が低いため、封止剤の性能が低くなり、封口部のシール性も低下する。また、電解液への溶解性等の面でも、前記のものに比べて劣っている。

【0040】ゴム成分と粘着付与樹脂との混合比率は、ゴム成分100重量部に対し、粘着付与樹脂3～150重量部が好ましく、3～120重量部がさらに好ましい。粘着付与樹脂の比率が3重量部未満になると、封止剤の粘着力が低くなり、十分なシール性を得ることができない。また、150重量部を超えると、低温で封止剤が脆化し、シール性が低下する。

【0041】封止剤には、チアゾール系、チウラム系、キノン系またはジチオカルバミン酸塩系の架橋剤を添加し、ゴム成分を架橋することができる。これにより、高温での安定性を一層向上させることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0042】前記チアゾール系架橋剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィドなどが挙げられる。前記チウラム系架橋剤としては、テトラメチルチウラムジルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどが挙げられる。前記キノン系架橋剤としては、キノンジオキシム、ジベンゾイルキノンジオキシムなどが挙げられる。ジチオカルバミン酸塩系架橋剤としては、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。架橋剤の添加量は、ゴム成分100重量部に対して0.2～7重量部であることが好ましい。

【0043】

【実施例】次に、本発明の電気化学素子について、実施例に基づいて具体的に説明する。尚、以下の実施例では、電気化学素子が偏平形の非水電解液電池である場合について説明するがこれは本発明の一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0044】《実施例1》図1は、本発明の実施例で作製した厚さ0.5mm、直径20mmの偏平形の二酸化マンガン／リチウム電池の断面図である。図1において、金属ケース1は板厚が0.1mmのステンレス鋼製であり、正極端子を兼ねている。正極2は二酸化マンガ、黒鉛および結着剤の混合粉末を加圧成型し、厚さ0.18mmのペレットにしてある。セパレータ3は、厚さ0.03mmの多孔性ポリプロピレンシートであり、負極4は厚さ0.06mmの金属リチウムである。

【0045】封口体5は、板厚が0.1mmで略皿状のステンレス鋼製であり、負極端子を兼ねている。封口体5と金属ケース1とは、厚さ約0.1mmでポリプロピレンからなる断面形状が略コの字形の絶縁ガスケット6にて絶縁されている。このガスケット6を介して、金属

ケース 1 の開口端を内方に屈曲させることで、扁平形電池はかしめ封口される。

【0046】そして、ガスケット 6 と、金属ケース 1 および封口体 5 との間には、封止剤 7 の層が配されている。このように封止剤を配する方法の一例を挙げると、金属ケースの内側面および底面外周部、ならびに封口体の金属ケースと接することになる部分に封止剤を塗布し、その後、素子を組み立てればよい。

【0047】封止剤 7 は、ブチルゴム（不飽和度 2 モル %、ムーニー粘度 75）100 重量部に対し、粘着付与樹脂として脂肪族系石油樹脂（日本ゼオン社製のクイントン A-100）（軟化点 100℃）30 重量部を添加した封止剤を用いた。封止剤は、トルエンで溶解し、ガスケット等へ塗布後、乾燥させた。この封止剤を用いて得られた電池を電池 A とした。

【0048】《実施例 2》同様に、ポリイソブチレンゴム（粘度平均分子量 90 万）100 重量部に対し、粘着付与樹脂として実施例 1 で用いたのと同じ脂肪族系石油樹脂（軟化点 100℃）30 重量部を添加した封止剤を用いた電池 B を作製した。

【0049】《比較例 1》スチレン-ブタジエンゴム（スチレン含有量 23 %、ムーニー粘度 50）100 重

量部に対して、粘着付与樹脂として実施例 1 で用いたのと同じ脂肪族系石油樹脂（軟化点 100℃）30 重量部を添加した封止剤を用いて、電池 C を作製した。

【0050】《比較例 2》スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム（スチレン含有量 30 %、メルトフローレート：MFR 6）100 重量部に対して、粘着付与樹脂として実施例 1 で用いたのと同じ脂肪族系石油樹脂（軟化点 100℃）30 重量部を添加した封止剤を用いて、電池 D を作製した。

【0051】《比較例 3》エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム（エチレン含有量 63 モル %、ムーニー粘度 38）100 重量部に対して、粘着付与樹脂として実施例 1 で用いたのと同じ脂肪族系石油樹脂（軟化点 100℃）30 重量部を添加した封止剤を用いて、電池 E を作製した。

【0052】電池 A～E 各々 10 個を 60℃、湿度 90 % の恒温恒湿槽に 30 日間保存した後、20℃に 1 日放置し、電池の内部抵抗を測定した。その測定値の平均値を表 1 に示す。尚、恒温恒湿槽に保存する前の電池の内部抵抗はいずれも 20～25 Ω であった。

【0053】

【表 1】

電池	ゴムの種類	内部抵抗 (Ω)
A	ブチルゴム	32
B	ポリイソブチレンゴム	35
C	スチレン-ブタジエンゴム	78
D	スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム	70
E	エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム	45

【0054】次に、電池 A～E で用いたゴム成分について透湿度の測定を行った。この測定については JIS Z0208 に規定の方法を採用し、膜厚 20 μm、45℃、湿度 90 % の条件とした。また、ゴム成分の試料 1 g を上記電池で用いたプロピレンカーボネートとジメト

キシエタンの混合液からなる非水電解液に 1 週間浸漬し、重量変化を測定した。透湿度と、電解液への浸漬に伴う重量変化を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

ゴム成分の種類	透湿度 (g/m ² ・24hr)	重量変化 (mg)
ブチルゴム	15	+90
ポリイソブチレンゴム	17	+110
スチレン-ブタジエンゴム	72	-10
スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム	60	-8
エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム	35	-5

【0056】透湿度は、外部から電気化学素子内部への水分侵入の度合いを示す指標であり、値が低い程水分が入りにくいことを示している。また、重量変化は、電解液に対する封止剤の溶解度合いを示す指標であり、+ の値は電解液で封止剤が膨潤するが、溶出することがなく、封止能力が維持されていることを示し、- の値は封

止剤が溶解し、電気化学素子の封口体に隙間が発生し易いことを示している。

【0057】表 2 から、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴムは透湿度が低く、電解液にも溶解しないことがわかる。一方、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴムは、透湿度が高く、電解

液に溶解しやすいことがわかる。従って、電池A、Bを恒温恒湿槽で保存しても、表1に示すように、内部抵抗は安定している。一方、電池C、Dは、水分の侵入等により内部抵抗が上昇している。また、エチレンプロピレンジエンモノマーゴムは、比較的透湿度が低いものの電解液に溶解しやすいことから、封口部に隙間を生じ、水分が侵入して内部抵抗が上昇したと考えられる。

【0058】《実施例3》実施例1と同様の電池において、封止剤におけるブチルゴムに対する粘着付与樹脂の配合量を3重量部から175重量部の間で変化させた。粘着付与樹脂として、テルペン系樹脂（ハーキュレス社製のピコライトA-115）を用いた。各電池について、 -20°C ～ $+60^{\circ}\text{C}$ のヒートサイクル試験を行い、250サイクル後の漏液発生数を確認した。試験に供した電池数は各10個である。結果を表3に示す。

【0059】

【表3】

粘着付与樹脂添加量（重量部）	漏液発生数
0%	5/10
3%	1/10
5%	0/10
10%	0/10
30%	0/10
50%	0/10
100%	0/10
125%	0/10
150%	0/10
175%	3/10

【0060】表3より、粘着付与樹脂を3～150重量部付与した電池は、ヒートサイクル試験において、漏液の発生がほとんどなかった。これは、粘着付与樹脂を添加することで封止剤の弾性率が低下し、柔らかくなるため、金属ケースおよび封口体とガスケットとの間の隙間部の凹凸に封止剤が侵入しやすくなるためと考えられる。また、封口部がより強固に接着されていると考えられる。一方、粘着付与樹脂の添加量が175重量部のものは、低温領域 0°C 以下で封止剤が固くなり、ヒートサイクルの -20°C でのシール性が低下していると考えられる。以上より、粘着付与樹脂を5～150重量部添加することにより、ヒートサイクルに対する耐性が向上することが確認された。なお、ここでは粘着付与樹脂としてテルペン系を用いたが、脂肪族系石油樹脂、脂環族石油樹脂でも同様の効果が得られると考えられる。

【0061】《実施例4》実施例1と同様の電池において、封止剤としてブチルゴム100重量部に対して実施例1で用いたのと同じ粘着付与樹脂を50重量部添加し、さらに、キノン系架橋剤（ジベンゾイルキノンジオキシム）を5重量部添加したものを用いた。また、架橋剤を添加しないこと以外、同様の封止剤を別途調製して同様の電池を組み立てた。そして、これらの電池を用いてICカードの評価で行っている折り曲げテスト（JIS X6303）を実施した。まず、電池を透明なポリ

エチレンテレフタレート（PET）で被覆して寸法 $54 \times 76 \times 0.76\text{mm}$ のカードを作製した。そして、30回／分の周期で、前記カードを長手方向（たわみ2cm）および短手方向（たわみ1cm）のそれぞれについて125回ずつ曲げた。次いで、カードの表裏を逆にし、さらに同様の操作を行い、合計500回曲げた。その後、電池の漏液の有無を調べた。結果を表4に示す。

【0062】

【表4】

架橋剤の有無	漏液発生数
有り	0/10
無し	2/10

【0063】表4から、架橋剤の添加により、折り曲げテストにおける漏液数の減少が図れることがわかる。これは架橋剤の添加によって封止剤と金属ケースやガスケットとの接着性が向上したためと思われる。一方、架橋剤無し封止剤を用いた電池が折り曲げられると、金属ケースやガスケットから封止剤がはがれて隙間ができるものと考えられる。

【0064】一方、0.1mm厚のステンレス鋼板間に架橋剤を添加した封止剤と添加しない封止剤とを挟んだ状態でT型剥離試験（ASTM D 1876-69（接着ハンドブック））を行った。その結果、架橋剤無しの封止剤は引っ張り強度が 0.6kgf/cm であり、架橋剤を添加した封止剤は引っ張り強度が 1.1kgf/cm であり、架橋剤を添加した方が約2倍の強度を示した。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば電池、コンデンサ、アルミニウム電解コンデンサなどの電気化学反応を利用した電気化学素子に対し、広い温度範囲における優れたシール性を付与することが可能になり、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で作製した扁平形の非水電解液電池の縦断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態に係る円筒形非水電解液電池の縦断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係る電気二重層コンデンサの部分縦断面図である。

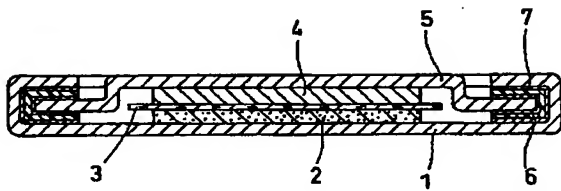
【符号の説明】

- 1 金属ケース
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 封口体
- 6 ガスケット
- 7 封止剤
- 11 金属ケース
- 12 正極

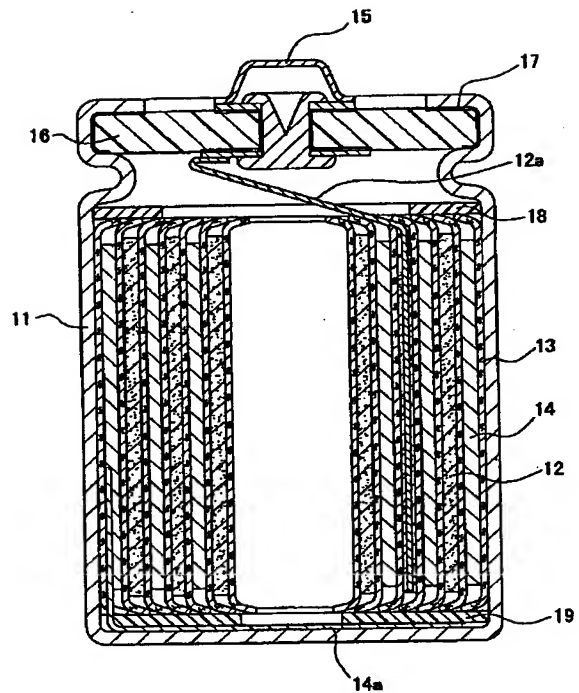
- 12 a 正極リード
- 13 セパレータ
- 14 負極
- 14 a 負極リード
- 15 正極端子
- 16 封口体
- 17 封止剤
- 18 上部絶縁リング
- 19 下部絶縁リング

- 20 素子ユニット
- 21 金属ケース
- 22 a 正極リード
- 23 a 貫通孔
- 23 b 貫通孔
- 24 a 負極リード
- 26 封口体
- 27 封止剤

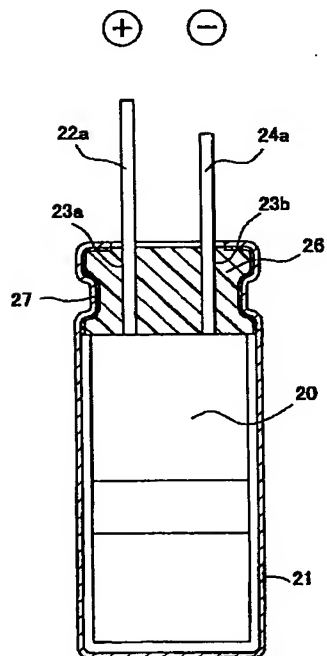
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01G 9/10
9/038
9/10

識別記号

F I

H01G 9/10
9/00

テマコード (参考)

D
301Z
301E
301D

(72) 発明者 岡久 貢
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 池畠 敏彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山中 晋
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岡本 俊英
福井県坂井郡丸岡町舟寄110号1番地1
日東シンコー株式会社内

(72) 発明者 佐藤 滋記
福井県坂井郡丸岡町舟寄110号1番地1
日東シンコー株式会社内

(72) 発明者 田中 義憲
福井県坂井郡丸岡町舟寄110号1番地1
日東シンコー株式会社内

(72) 発明者 坪田 富久治
福井県坂井郡丸岡町舟寄110号1番地1
日東シンコー株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA09 AA10 AA17 FF03 GG02
GG05 HH00 HH02 HH03 JJ15
KK02

THIS PAGE BLANK (USPTO)